

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-017835

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl.

B01D 53/86
H01M 8/04

(21)Application number : 11-196115

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 09.07.1999

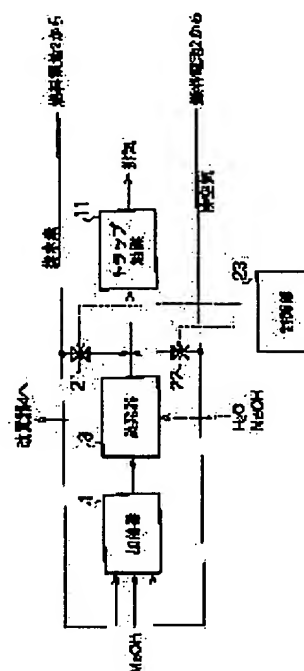
(72)Inventor : KANEKO HIROAKI

(54) METHOD FOR CLEANING EXHAUST GAS OF FUEL CELL SYSTEM AND EXHAUST GAS CLEANING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To clean an exhaust gas from a heater of unburned methanol.

SOLUTION: A trap catalyst 11 disposed at the rear part of a heater 1 heating an evaporator 3 traps unburned methanol and aldehydes from the heater, and discharged hydrogen and discharged air from a fuel cells are supplied periodically so as to oxidize the burnt methanol and the aldehydes caught in the trap catalyst for cleaning. As a result, the cleaning of the exhaust gas is enabled without adding a large-scale device to the system.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-17835

(P2001-17835A)

(43) 公開日 平成13年 1 月23 日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl.⁷

B 0 1 D 53/86

H 0 1 M 8/04

識別記号

Z A B

F I

B 0 1 D 53/36

H 0 1 M 8/04

テーマコード(参考)

Z A B G 4 D 0 4 8

J 5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-196115

(22) 出願日 平成11年 7 月 9 日 (1999.7.9)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

(72) 発明者 金子 浩昭

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産

自動車株式会社内

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外 8 名)

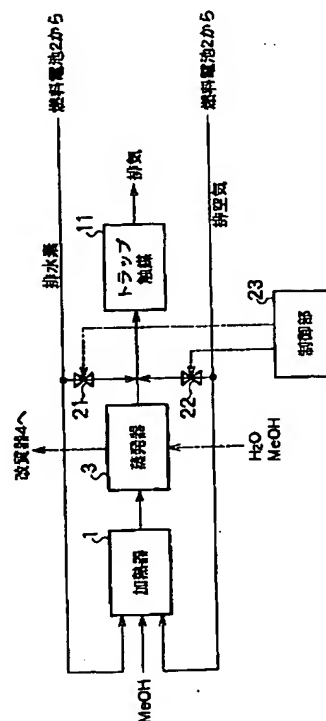
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池システムの排気浄化方法及び排気浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 加熱器の未燃焼メタノールの排気浄化を行なう。

【解決手段】 蒸発器 3 を加熱する加熱器 1 の後段に配置されたトラップ触媒 11 によって、加熱器からの未燃焼のメタノール及びアルデヒドをトラップし、燃料電池 2 からの排水素及び排空気を定期的に供給することによってトラップ触媒に捕捉されている未燃焼のメタノール及びアルデヒドを酸化させて浄化する。これにより、システム的に大規模な装置の追加なしに排気の浄化を可能 10 とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタノールを燃焼させることによって蒸発器を加熱する加熱器の後段に、当該加熱器からの未燃焼のメタノール及びアルデヒドをトラップするトラップ触媒を配置し、

前記トラップ触媒に燃料電池からの排水素及び排空気を供給することによって当該トラップ触媒に捕捉されている前記未燃焼のメタノール及びアルデヒドを酸化させて浄化することを特徴とする燃料電池システムの排気浄化方法。

【請求項2】 メタノールを燃焼させることによって蒸発器を加熱する加熱器の後段に配置された、当該加熱器からの未燃焼のメタノール及びアルデヒドをトラップするトラップ触媒と、

前記トラップ触媒に燃料電池からの排水素及び排空気を供給することによって当該トラップ触媒に捕捉されている前記未燃焼のメタノール及びアルデヒドを酸化させて浄化するための排水素・空気供給手段とを備えて成る燃料電池システムの排気浄化装置。

【請求項3】 前記加熱器のメタノール燃焼時間を計測する燃焼時間計測手段と、前記トラップ触媒の後方に設けられた排気温度測定手段とを備え、

前記排水素・空気供給手段は、前記燃焼時間計測手段の計測するメタノール燃焼時間と前記排気温度測定手段の計測する排気温度とに応じて、前記排水素及び排空気を導入することを特徴とする請求項2に記載の燃料電池システムの排気浄化装置。

【請求項4】 前記トラップ触媒は、メタノール燃焼触媒を有し、

前記メタノールを触媒燃焼させることを特徴とする請求項2又は3に記載の燃料電池システムの排気浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池システムの排気浄化方法及び排気浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、メタノールを燃料原料にして燃料改質を行ない、水素リッチな改質ガスを燃料電池において発電反応させて電気を取出す燃料電池システムは、図8に示すような構成である（特公平8-331455号公報、特公平7-208604号公報、特公平7-221898号公報）。

【0003】この従来の燃料電池システムでは、メタノールMeOHを加熱器1に供給し、燃料電池2から排燃料ガスである排水素、排空気をも導入して共に燃焼させて排気浄化を行なうと共に蒸発器3を加熱する。蒸発器3には燃料原料であるメタノールMeOHと水蒸気H₂Oを導入し、加熱器1の燃焼熱で加熱して気化させ、気化した燃料ガスを改質器4に供給する。

【0004】改質器4では燃料ガスと共に空気を供給

2

し、負荷状態に応じてそれらの供給比率を制御し、部分酸化改質反応、水蒸気改質反応、あるいはこの両方が共に起こるオートサーマル反応を起こさせて水素リッチな改質ガスを生成し、一酸化炭素(CO)変成器5を経て有害な一酸化炭素COを二酸化炭素に変成し、さらに選択酸化反応器5に通することによって無毒化した後に、燃料電池2に供給する。燃料電池2では水素リッチな改質ガスと加熱空気をそれぞれ燃料極と空気極に導入し、発電反応させて電気を取出す。

【0005】そして燃料電池2の発電反応で排出される排水素（排燃料ガス）と排空気とは高温状態にあるので、それらを加熱器1に戻してメタノールの予備加熱に利用すると共にメタノールと共に燃焼させ、排気浄化する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このような従来の燃料電池システムでは、加熱器1での起動初期の低温度状態における燃焼時に未燃焼のメタノールとアルデヒドが排出され、また加熱器1の燃焼温度によってはNO_xが排出されることもある問題点があった。

【0007】本発明は、このような従来の問題点に鑑みてなされたもので、加熱器の排気の浄化が十分に行える燃料電池システムの排気浄化方法及び排気浄化装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明の燃料電池システムの排気浄化方法は、メタノールを燃焼させることによって蒸発器を加熱する加熱器の後段に、当該加熱器からの未燃焼のメタノール及びアルデヒドをトラップするトラップ触媒を配置し、前記トラップ触媒に燃料電池からの排水素及び排空気を供給することによって当該トラップ触媒に捕捉されている前記未燃焼のメタノール及びアルデヒドを酸化させて浄化するものである。

【0009】請求項2の発明の燃料電池システムの排気浄化装置は、メタノールを燃焼させることによって蒸発器を加熱する加熱器の後段に配置された、当該加熱器からの未燃焼のメタノール及びアルデヒドをトラップするトラップ触媒と、前記トラップ触媒に燃料電池からの排水素及び排空気を供給することによって当該トラップ触媒に捕捉されている前記未燃焼のメタノール及びアルデヒドを酸化させて浄化するための排水素・空気供給手段とを備えたものである。

【0010】請求項2の発明の燃料電池システムの排気浄化装置では、蒸発器を加熱する加熱器の後段に配置されたトラップ触媒によって、加熱器からの未燃焼のメタノール及びアルデヒドをトラップし、燃料電池からの排水素及び排空気を供給することによってトラップ触媒に捕捉されている未燃焼のメタノール及びアルデヒドを酸化させて浄化する。これにより、システム的に大規模な装置の追加なしに排気の浄化が可能となる。

3

【0011】請求項3の発明の燃料電池システムの排気浄化装置は、請求項2において、さらに、前記加熱器のメタノール燃焼時間を計測する燃焼時間計測手段と、前記トラップ触媒の後方に設けられた排気温度測定手段とを備え、前記排水素・空気供給手段が、前記燃焼時間計測手段の計測するメタノール燃焼時間と前記排気温度測定手段の計測する排気温度とに応じて前記排水素及び排空気を導入するようにしたものであり、適切なタイミングで排水素及び排空気をトラップ触媒に導入して未燃焼のメタノール及びアルデヒドを酸化させて浄化することができ10

【0012】請求項4の発明の燃料電池システムの排気浄化装置は、請求項2又は3において、前記トラップ触媒がメタノール燃焼触媒を有し、前記メタノールを触媒燃焼させるようにしたものであり、トラップ触媒に捕捉されている未燃焼のメタノールとアルデヒドを効果的に浄化できる。

【0013】

【発明の効果】請求項1の発明の燃料電池システムの排気浄化方法によれば、メタノールを燃焼させることによ20って蒸発器を加熱する加熱器の後段に、加熱器からの未燃焼のメタノール及びアルデヒドをトラップするトラップ触媒を配置し、トラップ触媒に燃料電池からの排水素及び排空気を供給することによってトラップ触媒に捕捉されている未燃焼のメタノール及びアルデヒドを酸化させて浄化するので、加熱器からの排気中に含まれる未燃焼のメタノールとアルデヒドを浄化することができる。

【0014】請求項2の発明の燃料電池システムの排気浄化装置によれば、システム的に大規模な装置の追加なしに加熱器からの排気を浄化できる。30

【0015】請求項3の発明の燃料電池システムの排気浄化装置によれば、適切なタイミングで排水素及び排空気をトラップ触媒に導入して未燃焼のメタノール及びアルデヒドを酸化させて浄化することができる。

【0016】請求項4の発明の燃料電池システムの排気浄化装置は、請求項2又は3において、前記トラップ触媒がメタノール燃焼触媒を有し、前記メタノールを触媒燃焼させるようにしたものであり、トラップ触媒に捕捉されている未燃焼のメタノールとアルデヒドを効果的に40浄化できる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図に基づいて詳説する。図1は本発明の第1の実施の形態の構成を示している。第1の実施の形態の燃料電池システムの排気浄化装置は、図8に示した従来例と同様の燃料電池システムの構成において、蒸発器3からの排気に対してトラップ触媒11を設けたことを特徴としている。したがって、燃料電池システム自体の構成は従来例と同様であり、共通する要素には同一の符号を付して示してある。なお、トラップ触媒11の位置は、蒸発器3の前50

4

側にあってもかまわない。

【0018】トラップ触媒11は図2の拡大図に示したものの積層構造であり、排気の流通が可能なハニカム担体12の隔壁にトラップ触媒としてのゼオライト層13を担持させ、さらに三元触媒層14を担持させた構造である。ゼオライト層13は、Pt、Pb、Rhから選ばれた少なくとも1種を含み、かつ、ゼオライトを含んでいる。このゼオライト層13は、低温時にアルコール、炭化水素(HC)類を吸着して保持し、高温で脱離する性質を有する。三元触媒層14は、低温では不活性であり、温度が上昇すると活性化し、ゼオライト層13から脱離する炭化水素HC類を酸化して浄化する性質を有する。なお、このトラップ触媒11では、ハニカム担体12に代えて、波板状のプレートを多層に積層したものをを用いることもできる。また、トラップ触媒11自体もゼオライトペレットと三元触媒ペレットとを充填した筒状又は箱状の構造のものを使用することができる。

【0019】トラップ触媒11に対して、その前方側より加熱器1からの排気と共に、燃料電池2からの排水素及び排空気が導入できるように排水素供給部21、排気供給部22が設けられ、また、これらの供給部21、22から排水素、排空気を定期的に導入する制御を行なう制御部23が設けられている。

【0020】この実施の形態の燃料電池システムの排気浄化装置は、次のように動作する。起動初期には、制御部23によって供給部21、22は閉じた状態にしておく。そして、メタノールMeOHを加熱器1に供給して燃焼させる。この起動初期の低温度状態ではメタノールは不完全燃焼して大量の未燃焼メタノールが加熱器1から排出される。そこで、加熱器1からの低温度状態の排気をトラップ触媒11に通すことによって、ゼオライト層13に未燃焼のメタノールや副生物であるアルデヒドのような炭化水素類HCを吸着して捕捉させる。

【0021】制御部23は時間経過を計測して、加熱器1でのメタノールの燃焼が安定するまでの所定時間が経過すると供給部21、22を開き、トラップ触媒11に燃料電池2からの高温の排水素及び排空気を導入して加熱し、ゼオライト層13から炭化水素類HCを脱離させ、また三元触媒層14を活性化して脱離した炭化水素類HCを酸化し、浄化された排気にして排出する。

【0022】これにより、蒸発器3の後段に簡単な構造のトラップ触媒11を設置する構成ながら、加熱器1から排出される燃料電池システムの排気を浄化することができる。

【0023】上記の実施の形態において、構造をより単純化するために、制御部23とこれによって開閉制御される供給部21、22を省略し、燃料電池からの排水素と排空気が常にトラップ触媒11に供給される構造にすることもできる。これによっても、起動初期の低温度状態では加熱器1から排出される未燃焼のメタノールを

5

トラップ触媒 1 1 のゼライト層 1 3 で吸着し、加熱器 1 での燃焼により暖機が進んで排気温度が上昇し、また燃料電池から排水素、排空気が排出されてくるようになると、このトラップ触媒 1 1 も加熱されるようになり、ゼライト層 1 3 に吸着されていたメタノール炭化水素類 HC が脱離し、三元触媒層 1 4 で燃焼されて浄化されるようになり、未燃焼メタノールの浄化が図れる。

【0024】また、後述する他の実施の形態でも共通に採用できる構成であるが、加熱器 1 に Pt, Pd, Rh から選ばれた少なくとも 1 種を含む触媒層を設けて触媒 10 燃焼を行うようにすることができ、これによって、加熱器 1 において酸化燃焼させる場合よりも NO_x の排出を抑えることができる。そのため、本発明の浄化装置の採用と相まって、排気の浄化をいっそう促進することができることになる。

【0025】次に、本発明の第 2 の実施の形態を図 3 及び図 4 に基づいて説明する。第 2 の実施の形態の燃料電池システムの排気浄化装置の特徴は、トラップ触媒 1 1 を通過して出てくる排気に対する温度を検出するためにトラップ触媒 1 1 の出口側に測温センサ 2 4 を設け、また、この測温センサ 2 4 の検出温度により供給部 2 1、2 2 から排水素、排空気をトラップ触媒 1 1 に導入する可否かを判定する判定部 2 5 を設けた点にある。排水素供給部 2 1、排空気供給部 2 2 はここでは、判定部 2 5 の指令によって開閉動作して燃料電池 2 からの排水素、排空気のトラップ触媒 1 1 への導入、遮断を行なう。

【0026】次に、第 2 の実施の形態の燃料電池システムの動作を説明する。判定部 2 5 は、起動初期の低温状態では排水素供給部 2 1 と排空気供給部 2 2 とを共に開いた状態にして加熱器 1 からの排気をトラップ触媒 1 1 30 に導入する。そして測温センサ 2 4 の検出するトラップ触媒 1 1 からの排気の温度を見て、図 4 のグラフに示すように、排気温度がゼオライト層 1 3 からの炭化水素類の脱離温度、また三元触媒層 1 4 の活性化温度である T℃に達したならば、排水素供給部 2 1 は閉じ、排空気供給部 2 2 だけを開いた状態にする。これにより、起動初期の低温状態ではトラップ触媒 1 1 のゼライト層 1 3 に加熱器 1 からの未燃焼メタノールを吸着させ、その後、排水素が燃料電池から排出されるようになると、その燃焼によってトラップ触媒 1 1 内を加熱してゼオライト層 1 3 からの炭化水素類 HC の脱離、そして三元触媒層 1 4 の活性化を促して炭化水素類を酸化浄化する。

【0027】そして、判定部 2 5 は測温センサ 2 4 の検出する温度が所定温度 T℃を超えると、排水素供給部 2 1 を閉じ、排空気供給部 2 2 だけを開いた状態にして排空気だけをトラップ触媒 1 1 に導入し、加熱器 1 からの未燃焼のメタノールやアルデヒドを含む排気を三元触媒層 1 4 において酸化浄化する。

【0028】これにより、加熱器で未燃焼のメタノールやアルデヒドを酸素リッチな雰囲気にして効果的に酸化 50

6

浄化することができ、クリーンな排気を排出できるようになる。

【0029】次に、本発明の第 3 の実施の形態を図 5 及び図 6 に基づいて説明する。第 3 の実施の形態の特徴は、図 3 に示した第 2 の実施の形態における判定部 2 5 に対して、さらに演算機能を付加した判定部 2 5' を備えた点にある。その他の構成要素は、第 2 の実施の形態と共通である。

【0030】判定部 2 5' は加熱器 1 の加熱開始点からの加熱時間と測温センサ 2 4 の検出する排気温度とを用いて、図 6 のグラフに示すようなあらかじめ組み込まれているマップデータにしたがってトラップ触媒 1 1 が吸着する未燃焼のメタノール、アルデヒドなどの炭化水素類の吸着量を推定する。そして、起動後、排気温度が所定値になったタイミングに排水素供給部 2 1 と共に排空気供給部 2 2 を開いて排水素、排空気をトラップ触媒 1 1 に導入する。この際に、加熱時間と計測温度とからを推定した吸着量に対応して、その炭化水素量を酸化浄化するに必要な適量だけ導入する制御を行なう。

【0031】これにより、燃料電池 2 からの排水素、排空気をトラップ触媒 1 1 を通して直接、排気する量を必要最小限度に制限することができ、加熱器 1 からトラップ触媒 1 1 を経て排出される排気のクリーン度をさらに向上させることができる。

【0032】次に、本発明の第 4 の実施の形態の燃料電池システムの排気浄化装置を、図 7 に基づいて説明する。第 4 の実施の形態の特徴は、図 1 に示した第 1 の実施の形態に対して、排水素供給部 2 1 は省略し、トラップ触媒 1 1 の排気温度を検出する測温センサ 2 4 を設け、さらにトラップ触媒 1 1 に加熱ヒータ 2 7 を設け、制御部 2 3' が測温センサ 2 4 の検出する排気温度により排空気供給部 2 2 を開閉制御すると共に、この加熱ヒータ 2 7 をオン/オフ制御するようにした点にある。

【0033】第 4 の実施の形態の燃料電池システムの排気浄化装置の動作は、以下の通りである。起動初期には、制御部 2 3 によって排空気供給部 2 2 を閉じ、加熱ヒータ 2 7 をオフの状態にしておく。そして、メタノール MeOH を加熱器 1 に供給して燃焼させる。この起動初期の低温状態ではメタノールは不完全燃焼して大量の未燃焼メタノールが加熱器 1 から排出される。そこで、加熱器 1 からの低温状態の排気をトラップ触媒 1 1 に通すことによって、ゼオライト層 1 3 に未燃焼のメタノールや副生物であるアルデヒドのような炭化水素類 HC を吸着して捕捉させる。

【0034】制御部 2 3' は測温センサ 2 4 が排気温度が所定温度になったのを検出すると、排空気供給部 2 2 を開くと共に、加熱ヒータ 2 7 をオンにして、トラップ触媒 1 1 に燃料電池 2 からの高温の排水素排空気を導入して加熱し、ゼオライト層 1 3 から炭化水素類 HC を脱離させ、また三元触媒層 1 4 を活性化して脱離した炭化

7

水素類HCを酸化し、浄化された排気にして排出する。

【0035】これにより、トラップ触媒11の加熱が速くでき、排気の浄化を促進することができて排気浄化作用を速めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態の構成を示すブロック図。

【図2】上記の実施の形態におけるトラップ触媒の一部を示す断面構造図。

【図3】本発明の第2の実施の形態の構成を示すブロック図。

【図4】上記の実施の形態において排気温度がどの程度まで高くなれば排空気のみを導入するように切替えるのかを示すグラフ。

【図5】本発明の第3の実施の形態の構成を示すブロック図。

【図6】上記の実施の形態において加熱器におけるメタノールの燃焼時間とトラップ触媒からの排気温度との関係によってトラップ触媒の未燃焼メタノール吸着量がど

のように変化するかを示す特性グラフ。

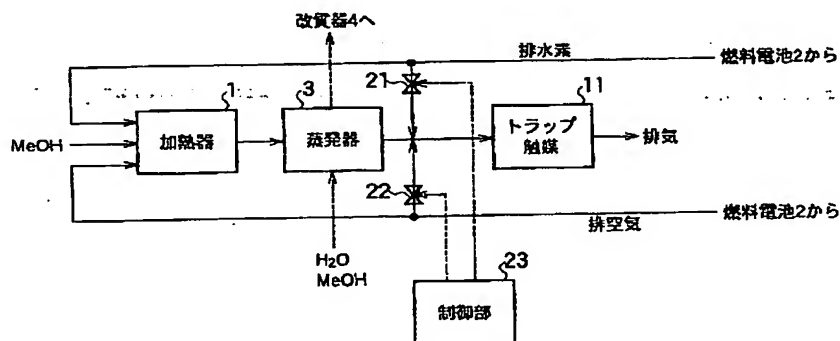
【図7】本発明の第4の実施の形態の構成を示すブロック図。

【図8】従来例の構成を示すブロック図。

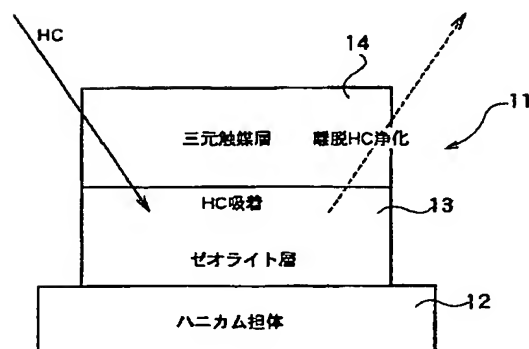
【符号の説明】

- | | |
|---------|--------|
| 1 | 加熱器 |
| 2 | 燃料電池 |
| 3 | 蒸発器 |
| 4 | 改質器 |
| 11 | トラップ触媒 |
| 12 | ハニカム担体 |
| 13 | ゼオライト層 |
| 14 | 三元触媒層 |
| 21 | 排水素供給部 |
| 22 | 排空気供給部 |
| 23, 23' | 制御部 |
| 24 | 測温センサ |
| 25, 25' | 判定部 |
| 27 | 加熱ヒータ |

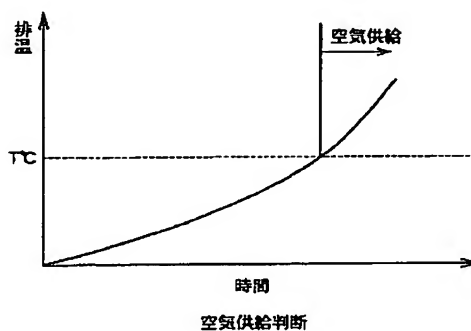
【図1】



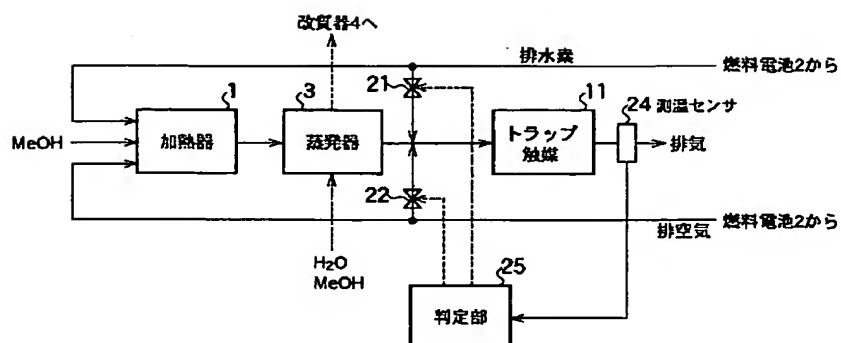
【図2】



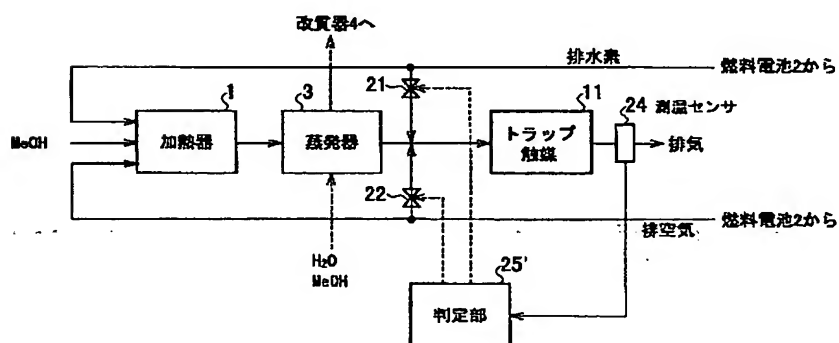
【図4】



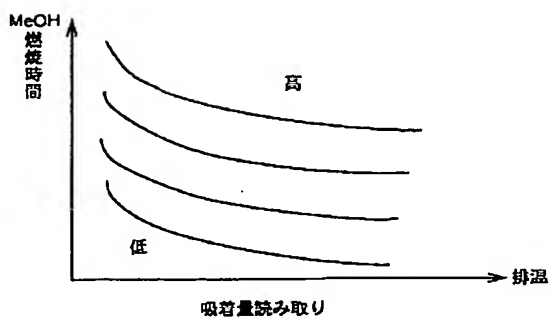
【図 3】



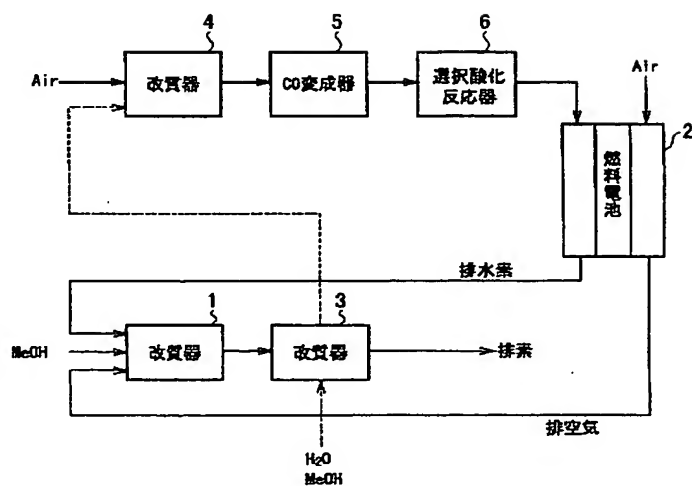
【图 5】



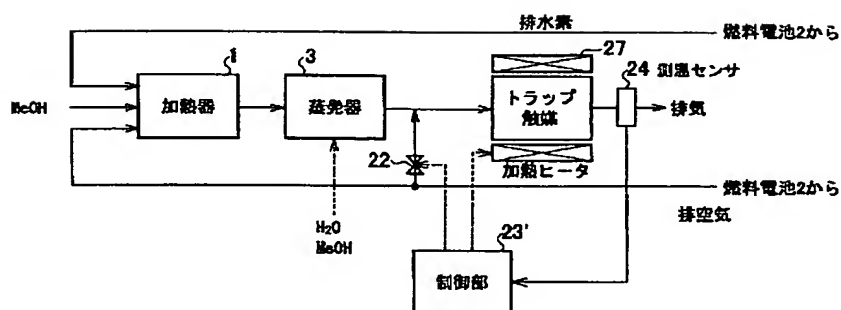
【図 6】



【図8】



【図7】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D048 AA19 AA20 AB01 AC01 AC06
 BA11X BA13X BA30Y BA31Y
 BA33Y BA39Y BB01 BB02
 BB04 CA01 CC38 CC44 CC50
 CD08 DA01 DA02 DA06 DA10
 DA20 EA04
 5H027 BA01 BA09 BA10 BA16 BA17
 KK00 KK41 MM01